

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620151

研究課題名(和文)ゼオライト転換法による耐酸性8員環ゼオライト膜の開発

研究課題名(英文)Development of 8-membered ring zeolite synthesized by interzeolite conversion method

研究代表者

佐野 庸治 (SANO, TSUNEJI)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80251974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：筆者らの開発した既存のゼオライトを出発原料に用いて目的のゼオライトを合成するゼオライト転換法を適用することにより、高選択・高透過流速・高耐酸性を兼ね備えた画期的な高シリカCHA型ゼオライト膜の調製に成功した。水/酢酸系の浸透気化分離において、本CHA型ゼオライト膜の透過流速および透過液中の酢酸濃度は、1700時間の長期耐久試験後においてもそれぞれ $8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ および0.05 WT%以下であり、実用化レベルの安定した分離性能を示した。この高耐酸性はゼオライト結晶中の格子欠陥量が制御されてことに起因する。

研究成果の概要(英文)：FAU-CHA interzeolite conversions were investigated in the presence of benzyltrimethylammonium hydroxide (BTMAOH) and N,N,N-trimethyl-1-adamantammonium hydroxide (TMAdaOH) as organic structure-directing agents. TMAdaOH was able to both decompose/dissolve the starting FAU-type zeolites into locally ordered aluminosilicate species and transform them into CHA zeolites. In contrast, although BTMAOH did not show such high performance in the decomposition and transformation as compared to TMAdaOH, the obtained CHA zeolites exhibited higher acid stability. The application of the highly acid-resistant CHA zeolites to membranes was investigated. The CHA zeolite membrane prepared on the outer surface of a porous γ -alumina tube by FAU-CHA interzeolite conversion demonstrated excellent pervaporation performance in the dehydration of acetic acid aqueous solution. A high permeate flux of ca. $8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ with a high separation factor of ca. 2,500 was maintained during long-term (1,700 h) testing.

研究分野：触媒化学

キーワード：ゼオライト 水熱合成 構造規定剤 ゼオライト転換 ゼオライト膜 浸透気化分離

1. 研究開始当初の背景

日本の製造業全体から排出される二酸化炭素の約 8%は、多くの熱エネルギーを必要とする化学工業の蒸留プロセスに由来する。化学プラントにおける蒸留による液相系混合物の分離・精製技術は、化学産業の二酸化炭素排出量の約 40%を占めるエネルギー多消費型プロセスであり、蒸留を他の省エネルギー型プロセスで置き換えることができれば二酸化炭素排出削減に大きく貢献する。例えば、水/酢酸の蒸留分離を分離係数 400 の膜分離に置き換えると約 85%の省エネルギーになると試算されている。そのため、省エネルギー型の蒸留代替技術である膜分離法への適用を目指したゼオライト膜の開発研究が活発に行われている。

ゼオライト膜の開発では、筆者が世界で初めてゼオライト(シリカライト)膜の合成に成功するとともにその分離性能を明らかにしたことから(Zeolites, 11, 842(1991); Chem Lett., 2413(1992); Chem. Lett., 153 (1995)), 日本は世界をリードする立場にあり、この分野に 4 社の企業が参入している(海外では 2 社)。山口大学と三井造船(株)により開発された LTA 型ゼオライト膜は、燃料用バイオエタノールの脱水濃縮および半導体産業の洗浄用イソプロパノールの脱水・回収において既に実用化されている。LTA 型ゼオライトは、結晶構造中の Si/Al 比が 1 とゼオライトの中でも最もアルミニウム量が多いゼオライトであり、化学的にはそれほど安定なゼオライトではない。そのため LTA 型ゼオライト膜は、水分含有量の多い条件および酸性領域で使用することはできない。より広い pH 範囲や含水濃度範囲での使用が想定される化学プラントで使用するためには、耐酸性および耐水熱安定性の優れたゼオライト膜の開発が切望される。

2. 研究の目的

省エネルギー型の蒸留代替技術である膜分離法への適用を目指した耐酸性ゼオライト膜の開発を行う。耐酸性を有するゼオライト膜を実用化するためには、素材であるゼオライト結晶の耐酸性を向上させる必要がある。そこで本課題では、ゼオライト膜合成に筆者が開発したゼオライト転換法を適用する。ゼオライト転換過程では、ゼオライトの分解により局所的秩序構造を有する構造ユニット(ナノパーツ)が形成され、それらが有機的に結合して行くことにより核形成・結晶成長が進行するため、ゼオライト結晶中のアルミニウム分布および格子欠陥の制御が可能である。ゼオライト膜の分離性能は酢酸水溶液からの脱水により評価し、透過流速 Q $10 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 以上、分離係数(水/酢酸) 2500 以上の実用化レベルの脱水膜の開発を目指す。

3. 研究の方法

出発ゼオライトの分解によって生成するナノパーツの再構築によって目的ゼオライトを合成する、ゼオライト転換法を利用した耐酸性ゼオライト膜合成法を確立するためには、まずゼオライト転換条件がゼオライト結晶の耐酸性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。そこで、合成温度・時間、アルカリ濃度、有機構造規定剤、種結晶、鋳化剤等を様々に変えて FAU-CHA ゼオライト転換を行うとともに、耐酸性に及ぼすアルミニウム分布および格子欠陥の影響について検討する。

次に、耐酸性および耐水熱安定性の高かったゼオライトについて、合成温度・時間、アルカリ濃度等を様々に変化させて製膜条件の最適化を行う。膜分離特性は水/酢酸混合液を用いて浸透気化分離での透過流速と分離係数により評価する。最終的には、省エネルギー・低環境負荷プロセスの蒸留代替技術である膜分離法への適用が可能な耐酸性ゼオライト膜の開発を目指す。

4. 研究成果

筆者らの開発した既存のゼオライトを出発原料に用いて目的のゼオライトを合成するゼオライト転換法を適用することにより、高選択・高透過流速・高耐酸性を兼ね備えた画期的な高シリカ CHA 型ゼオライト膜の調製に成功した。水/酢酸系の浸透気化分離において、本 CHA 型ゼオライト膜の透過流速および透過液中の酢酸濃度は、1700 時間の長期耐久試験後においてもそれぞれ $8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ および 0.05 WT%以下であり、実用化レベルの安定した分離性能を示した。この高耐酸性はゼオライト結晶中の格子欠陥量が制御されてことに起因する。なお、透過流速および分離係数は、現在実用化されている LTA 型ゼオライト膜と同等の値である。以下にその詳細を記述する。

(1) ゼオライト結晶の耐酸性に及ぼす要因の解明

アモルファスゲルを原料に用いる 8 員環細孔($3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$)を有する高シリカ CHA 型ゼオライトの合成には、通常、有機構造規定剤(OSDA)として高価な *N,N,N*-トリメチルアダマンタンアンモニウムカチオン(TMAda⁺)が用いられる。しかし、ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成、ゼオライト転換により、安価なベンジルトリメチルアンモニウムカチオン(BTMA⁺)存在下で、FAU 型ゼオライトから高シリカ CHA 型ゼオライトが効率よく得られることを見出した。アモルファスゲルを原料に用いる通常のゼオライト合成と比べ、FAU 型ゼオライトを出発原料に用いた場合には結晶化速度が増大した。この結晶化速度の増大は、出発ゼオライトの分解により生成した局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種である構造ユニット(ナノパーツ)が他のゼオライトへ再構築されていることを

強く示唆している。したがって、出発ゼオライトと最終生成物であるゼオライト間の構造類似性がゼオライト転換を決める極めて重要な因子である。この結果は、新たなゼオライト合成ルートとしてのゼオライト転換法の可能性を示すものであり、構造の異なるナノパーツを化学的操作により組み立てていく手法が確立されれば、新規構造を有するゼオライトを自由自在に設計することも近い将来可能になると期待している。

酢酸水溶液の脱水膜への適用の観点から、得られたCHA型ゼオライトの耐酸性を評価した。種々の方法で合成したCHA型ゼオライトの5Mの酢酸および硫酸水溶液処理を行った結果、本ゼオライト転換法で得られたCHA型ゼオライトは、硫酸処理後の相対結晶化度は高く、また脱Alの進行によるSi/Al比の増大が小さかった。このことは、用いるOSDAによりCHA型ゼオライトの耐酸性が大きく異なることを示している。この耐酸性の差をAl分布の違いおよび格子欠陥の量の観点から検討した。

まず、Cu²⁺でイオン交換したCHA型ゼオライト(Si/Al = 16, Cu/Al = 0.77)のRietveld解析から、いずれのCHA型ゼオライトでもCu²⁺イオンは、用いたOSDAに依らず二重六員環ユニット(D6R)の中心に位置していることがわかった。このことは、AlはD6R内に分布していることを示唆しており、Al分布の違いはないことが明らかとなった。そこで次に、格子欠陥(シラノール基)量に関する知見を得るためFT-IR測定を行った。焼成後のサンプルのFT-IRスペクトルには、孤立シラノール基、架橋水酸基 Si(OH)Al およびシラノールネストに帰属されるピークが 3740 cm⁻¹、3610 cm⁻¹および 3500 cm⁻¹ 付近に観察された。孤立シラノール基に基づく 3740 cm⁻¹ のピーク強度には大きな違いはなかったが、3500 cm⁻¹ のピーク強度には大きな違いが観察された。すなわち、OSDAにTMAda⁺を用いて得られたCHA型ゼオライトは、格子欠陥が多く、このことが耐酸性の低さの原因になっていることが明らかとなった。

(2)CHA型ゼオライト膜の脱水性能の評価

ゼオライト転換法CHA型ゼオライトが耐酸性に優れていることが分かったので、本手法によりCHA型ゼオライト膜の調製を行った。外表面に種結晶を擦り込んだ多孔質アルミナ管および成長水溶液をオートクレーブに入れ、160℃で15時間水熱処理することにより、アルミナ管の外表面に多結晶層を形成させる形でCHA型ゼオライト膜を調製した。ゼオライト結晶中に存在するOSDAを除去するために、洗浄および乾燥の後、500℃で10時間焼成した。図1には得られたCHA型ゼオライト膜の表面と断面のSEM写真を示す。CHA型ゼオライト膜を得る分離性能は、水/酢酸系の浸透気化分離により評価した。長期耐久試験の結果を図2に示す。透過流速および透

過液中の酢酸濃度は、1700時間後それぞれ8 kg m⁻² h⁻¹および0.05 wt%以下であり、実用化

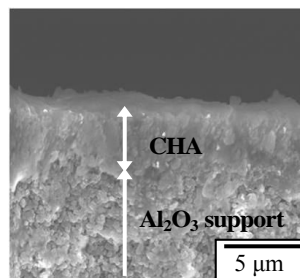


図1 CHA型ゼオライト膜の断面のSEM写真

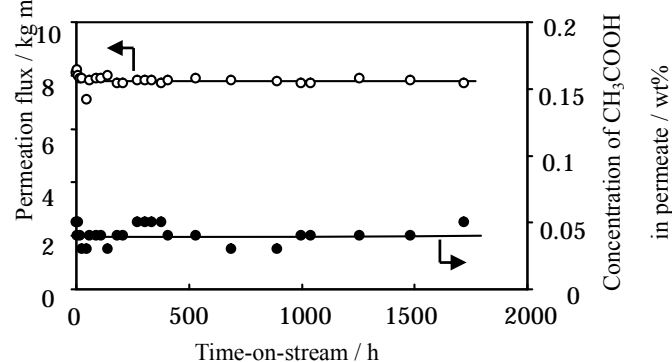


図2 CHA型ゼオライト膜の水/酢酸系の浸透気化分離の長期耐久試験

Feed: CH₃COOH/H₂O=50/50 wt%, 75°C

レベルの安定した分離性能を示した。透過流速および分離係数は、現在実用化されているLTA型ゼオライト膜と同等の値である。

以上の結果から、本高シリカCHA型ゼオライトは従来法のものに比べ高い耐酸性を有していること、およびその膜は水/酢酸系の浸透気化分離において高い分離性能と耐久性を有しており、十分に実用化レベルに達していることが明らかとなった。なお、現時点ではゼオライト膜の製膜に1週間の結晶化時間を要しており、今後はその製膜時間をいかに短縮できるかが工業化の大きな課題である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

長谷川泰久, 阿部千枝, 佐藤剛一, 佐野庸治, Y型ゼオライトを出発原料とした高シリカチャバザイト膜の開発, 膜, 査読有, 39, 2014, pp.56-60

<http://www.jstage.jst.go.jp/browse/membrane/-char/ja/>

清住嘉道, 長谷川泰久, 佐野庸治, FAUを出発原料としてつくる高シリカCHA膜の合成と酢酸水溶液からの脱水性能, ゼオライト, 査読有, 31, 2014, pp.19-26

<http://www.jaz-online.org/journal/zeolite.html>

K.Honda, M.Itakura, Y.Matsuura,

A.Onda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, Role of structural similarity between starting zeolite and product zeolite in the interzeolite conversion process, J. Nanosci. Nanotechnol., 査読有, 13, 2013, pp.3020-3026
DOI: 10.1166/jnn.2013.7356
N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, M. Sadakane, T. Sano, Effect of structure-directing agents on FAU-CHA interzeolite conversion and preparation of high pervaporation performance CHA zeolite membranes for the dehydration of acetic acid solution, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, 86, 2013, pp.133-1340
DOI:10.1246/bcsj.20130189

(1)研究代表者
佐野 庸治 (SANO TSUNEJI)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80251974

〔学会発表〕(計 4 件)

山中直樹, 定金正洋, 佐野庸治, FAU-CHA ゼオライト型転換に及ぼす構造規定剤の影響, ゼオライト学会第 29 回ゼオライト研究発表会, 平成 25 年 11 月 27-28 日, 東北大学(仙台)

長谷川泰久, 池田卓史, 清住嘉道, 長瀬多加子, 佐野庸治, 高シリカ型ゼオライト膜の合成とその脱水特性, ゼオライト学会第 29 回ゼオライト研究発表会, 平成 25 年 11 月 27-28 日, 東北大学(仙台)
清住嘉道, 長谷川泰久, 山中直樹, 定金正洋, 佐野庸治, CHA 膜の特長と分離性能, ゼオライト学会第 29 回ゼオライト研究発表会, 平成 25 年 11 月 27-28 日, 東北大学(仙台)

N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, M. Sadakane, T. Sano, Effect of SDA on FAU-CHA Interzeolite Conversion, 17th International Zeolite Conference, 7-12 July 2013, Moscow(Russia)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：ゼオライト薄膜を有する複合膜およびその製造方法

発明者：長谷川泰久, 清住嘉道, 佐野庸治

権利者：広島大学, 産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2013-205622

出願年月日：平成 25 年 9 月 30 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/catalche/>